

無機ナノ粒子の抗菌スペクトル解明と製品への応用研究

加工技術課 岩坪 聡、企画情報課 住岡 淳司、農林水産総合技術センター 栗崎 宏、長谷川 益夫
富山大学 中村 優子、ラヴァストーリー 松崎 元

1. はじめに

近年、環境・健康問題から生活用品に対して高い抗菌性や防黴性が求められている。金属コア-シェル型ナノ構造体は、安価なコア材に抗菌性や防黴性が高い金属をコーティングすることにより、金属の質量あたりの表面積を大幅に増大させることができる。特に、シェル部分の粒径が数 nm 以下になると量子的な効果が現れ、黄色ブドウ球菌に対して著しい抗菌活性の向上が認められた。その応用として完全な殺菌効果、ならびに長期期間にわたる脱臭・防臭効果が確認できている^[1]。

一般にナノ構造体は、数十 nm の一次粒子で表現することが多いが、実際にはその表面エネルギーから凝集し易い傾向があり、径の大きな2次粒子を形成する傾向がある。特にこの領域の大きさになると、粒子はバルクの状態とは異なり、表面エネルギーが支配的になり融点が急激に下がり、再凝集の問題が無視できなくなってくる。この二次粒子径の大小も、ナノ構造体の金属部分の実効的表面積に影響を及ぼし、その値も抗菌性や防黴性にとって重要なパラメータとなる。

その材料を生活用品などの様々な分野に応用する場合には、その径は抗菌性や防黴性ととも、色やつやなどの商品価値と処理方法に関係してくる。例えば繊維や木材など基材の孔内に含浸させることが求められる分野にそれを応用するときは、その径の大きさは含浸効率に大きく影響を及ぼす。木材の場合は道管の大きさから最低でも1 μ m、完全に浸透させるには数百 nm の径が必要とされ、繊維においてもそれ以下の粒子径が必要とされている。そこで本研究では、コア-シェル型ナノ構造体の二次粒子径を制御する手法を確立し、それらが各種微生物に対する基本的な最小発育阻止濃度(MIC)などどのような影響を与えるかを検討した。

2. 実験及び結果

(a) ナノ構造体の作製と二次粒子径制御技術の開発

銀、銅、Ni系コア-シェル型ナノ構造体をCSD(Chemical Solution Deposition)法で作製した。作製した粒子の水溶液を湿式ビーズミル法BMと高圧湿式ジェットミル法HJMの2つの方法で、粉碎・微粒化実験を行った。水溶液中の粒度分布は、日機装社製のレーザードップラー方式の粒度分布計UPA-UZ152を用いて測定した。まず、コア材のみからなるナノ粒子とコア-シェル型の構造との比較を行った。BMでは、ZrO₂容器と径が0.1 mmのビーズを用いてコア材のセラミックスの分散できる条件にて粉碎実験を行った。

図1にコア材を2つの方法で粉碎した場合の個数 N_{PAR} と体積 V_{PAR} に関する粒度分布を示す。BMは、ZrO₂容器と0.1 mmのビーズを用いて粉碎実験を行った。BM

では、200 nm程度の大きな粒子が少し残る傾向があり、それらと80 nm程度の細かな粒子が混在していることが分かった。BMでは原理的にビーズ間の隙間が有るために、粉碎されない状態の粒子がいつまでたっても残ることが原因である。数を示す N_{PAR} では80 nm付近がその平均粒径になるが、体積を示す V_{PAR} では200 nm付近がその平均径となり、両者は大きく異なる。濃度換算で考える場合はこの体積の分布が大切になってくる。一方HJMでは、 N_{PAR} と V_{PAR} の分布に大きな違いが無く、40~60 nmの間で非常にシャープな単分散状態になっていることが確認できた。

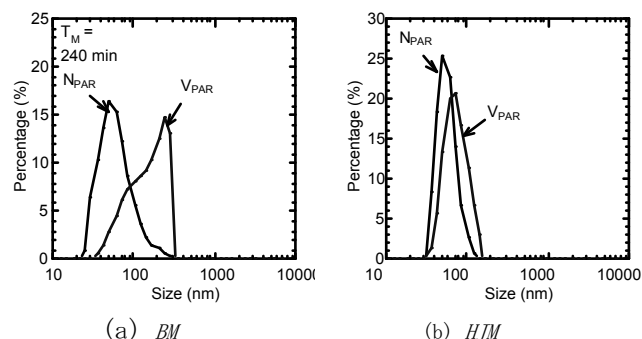


Fig.1 Particle size distribution for number N_{PAR} and volume V_{PAR} of ceramics after bead milling process BM and high-pressure jet milling process HJM.

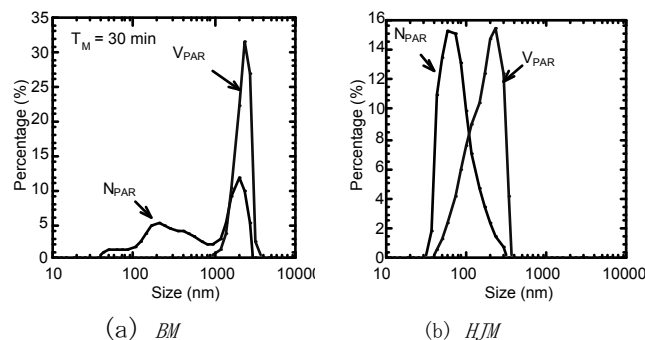


Fig.2 Particle size distribution for N_{PAR} and V_{PAR} of Ag core-shell particles after BM and HJM.

次に、その条件で銀系コア-シェルナノ粒子の粉碎・微粒化処理を行った。その結果を図2に示す。BMでは、処理後のビーズには多くの銀が付着し、溶液の銀の減少が見られた。その残りの溶液の粒度分布を測定した。作製した粒子の分布は、35 nmから2000 nmと非常に広範囲に分かることが分かった。中でも200 nmと2000 nmのところには大きなピークが観察された。これは、コア-シェル構造が崩れ200 nmのコア粒子と2000 nmの銀粒子になっている状態であることを示している。一方HJM

では、銀の凝集の影響により、コア材単体の場合ほど鋭い粒度部分は得られないものの、200 nm 以下の粒径に完全に微粒化できていることが確認できた。一般的な粒径分布は、 N_{PAR} の個数で評価されることが多いが、作製した粒子を含浸させるなどの分野に応用する場合、 N_{PAR} よりもその体積や重量に関する V_{PAR} の分布が、抗菌などの特性を決める上で非常に重要になってくる。また、目詰まりによる浸透限界も考えられることから、如何に大きな粒子を存在しない状態にするかが大切になる。この特徴が以下に示す木材の防蟻処理に有効であることが分かった。

図3に *HJM* で処理後の銀系コア-シェル粒子の TEM 像を示す。処理後では、約 100 nm 程度の粒子と 2-3 nm の銀粒子が有ることが分かる。そして、その処理によっても構造が壊れないことが確認できた。

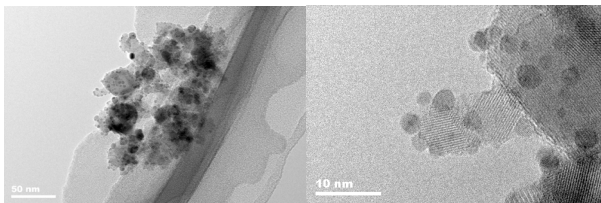


Fig.3 TEM Image of Ag core-shell particles after *HJM*.

銅系コア-シェル粒子に対しても、同じ傾向を示し、その微粒化が可能になることが分かった。また、コア-シェル構造ではない単純な金属ナノ粒子に対しても、この実験を行い、微粒化の問題点を調べた。それらの結果から、この処理方法は表面が柔らかい金属などで覆われたコア-シェル構造体に関して特に有効であることが分かった。^[2,3]

(b) ナノ構造体の抗菌スペクトル

作製したナノ粒子水溶液の最小発育阻止濃度 (MIC 値: Minimum Inhibitory Concentration) を代表的な細菌 (黄色ブドウ球菌、MRSA、肺かん菌、大腸菌、緑膿菌) と黴 (黒黴、黒麹黴) に対して調べた。その結果を表1に示す。銀系ナノ粒子は、どの細菌や黴に対しても安定した MIC 値を示すが、銅系ナノ粒子は大腸菌などの一

部の菌と、黴に関してその効果が弱くなる傾向が見られた。木材を腐らす銅耐性菌のオオウズラタケに関しては、銀系ナノ粒子でも 500 ppm と大きな MIC 値となり、銀や銅などの金属単独では広範囲な抗菌スペクトルを得ることが困難であることが分かった。その補強材として4級アンモニウム塩系の殺菌剤と複合化することで、その改善が見込めた。この添加により陽イオンタイプと陰イオンタイプの銀、銅系複合ナノ粒子ができた。微粒化による抗菌性 (MIC 値) の向上は、金属濃度の高い状態の粒子に有効であった。

製品への応用試験として、作製したナノ粒子を木材に注入し、その木材の防蟻試験を行った。その結果、微粒化処理を行った銀、銅系粒子の水溶液を注入したものは、高い防蟻効果が認められたが、その処理を行わなかった平均粒径が数 μm 以上の溶液に関しては防蟻効果が弱いことが分かった。これは前述の粒度分布の違いによること大きい。この後、この技術の応用が期待できる。

表1 各種ナノ構造体の最小発育阻止濃度(MIC)

	種類	銀系ナノ粒子のMIC (ppm)	銅系ナノ粒子のMIC (ppm)
細菌	黄色ブドウ球菌	5.6	3.5
	MRSA	4.5	28.3
	肺かん菌	4.5	28.3
	大腸菌	4.5	113.1
	緑膿菌	4.5	113.1
黴	黒黴	9.0	282.8
	黒麹黴	18.0	282.8
木材関連	オオウズラタケ	>500	-
	カワラタケ	500.0	-

「参考文献」

- [1] 岩坪 聡、綿引 正則、“銀複合ナノ粒子の抗菌特性と岩盤浴への応用”, 日本防菌防黴学会第 35 回年次大会, 12pa-55 (2008)
- [2] 岩坪 聡、住岡 淳司、“銀複合ナノ粒子の二次粒子径制御とその抗菌特性の変化”, 日本防菌防黴学会第 36 回年次大会, 15Pa-21 (2009)
- [3] 岩坪聡、尾塩岳治、土屋敬幸、「複合粒子の粉碎及び分散方法」、特願 2009-168792

キーワード: 抗菌、処理、スペクトル、ナノ粒子、細菌

Antibacterial spectrum of nanoparticles with core-shell structure of precious metal and application of the particles

IWATSUBO Satoshi, SUMIOKA Junzi, KURISAKI Hiroshi, HASEGAWA Masuo, NAKAMURA Yuuko, MATSUZAKI Hazime

Nanoparticles with structure of Ag and Cu core-shell type were prepared by chemical solution deposition (CSD). The secondary particle size was controlled by bead mill process and high-pressure wet-type jet mill process *HJM*. The particles with the mean area diameter MA of 80 nm were prepared by the only method of *HJM*. The nanoparticles with the wide spectrum of antibacterial properties were prepared.